



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2018년07월13일  
 (11) 등록번호 10-1878343  
 (24) 등록일자 2018년07월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 G01N 27/04 (2006.01) C01B 3/50 (2006.01)  
 G01N 27/404 (2006.01) G01N 27/414 (2006.01)  
 G01N 33/00 (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
 G01N 27/04 (2013.01)  
 C01B 3/505 (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2017-0044141  
 (22) 출원일자 2017년04월05일  
 심사청구일자 2017년04월05일  
 (65) 공개번호 10-2017-0114985  
 (43) 공개일자 2017년10월16일  
 (30) 우선권주장  
 1020160042252 2016년04월06일 대한민국(KR)  
 1020160149816 2016년11월10일 대한민국(KR)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2014132232 A\*  
 US20100089772 A1\*  
 WO2003008954 A1  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**울산과학기술원**  
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50  
 (72) 발명자  
**신홍주**  
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50  
**임영진**  
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50  
**서준영**  
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50  
 (74) 대리인  
**유미특허법인**

전체 청구항 수 : 총 19 항

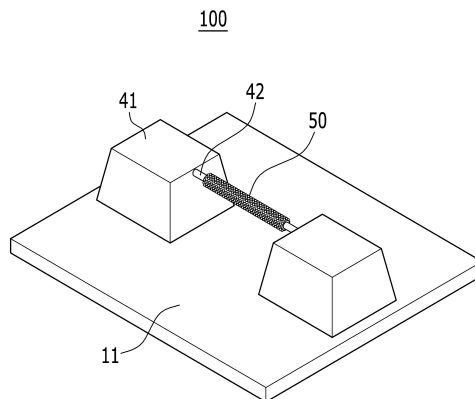
심사관 : 전형태

(54) 발명의 명칭 **수소 가스 센서를 이용한 수소 가스 측정 방법**

**(57) 요약**

수소가스센서를 이용한 수소 가스 측정방법에 관한 것으로, 수소가스센서를 이용하여 수소가스의 농도를 측정하는 단계 및 상기 수소가스의 농도를 측정된 수소가스센서에 줄 열(Joule heat)을 발생시키는 단계를 포함하고, 상기 수소가스센서는, 기관 상에 소정의 간격을 두고 마주보고 위치하는 한 쌍의 전극부, 상기 한 쌍의 전극부를 연결하며 상기 한 쌍의 전극부에 의해 지지되는 탄소나노와이어, 그리고 상기 탄소나노와이어의 표면에 아일랜드 형태로 위치하며 평균 입경이 1nm 내지 500nm인 수소감지입자를 포함하는 것인 수소가스센서를 이용한 수소 가스 측정방법을 제공할 수 있다.

**대표도** - 도1



(52) CPC특허분류

G01N 27/4045 (2013.01)

G01N 27/4146 (2013.01)

G01N 33/005 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415148099

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 센서산업고도화전문기술개발사업

연구과제명 공중부유형 다종 나노소자 기반 초소형 유해가스 센서 시스템 기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2016.08.01 ~ 2017.07.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711032802

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 울산과학기술대학교

연구사업명 울산과기대연구운영비지원

연구과제명 생화학 및 화학재난 감시 긴급대응 기술 및 장비개발

기 여 율 1/2

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2016.01.01 ~ 2016.12.31

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

수소가스센서를 이용하여 수소가스의 농도를 측정하는 단계; 및  
 상기 수소가스의 농도를 측정한 수소가스센서에 줄 열(Joule heat)을 발생시키는 단계를 포함하고,  
 상기 수소가스센서는,  
 기판 상에 소정의 간격을 두고 마주보고 위치하는 한 쌍의 전극부,  
 상기 한 쌍의 전극부를 연결하며 상기 한 쌍의 전극부에 의해 지지되는 탄소나노와이어, 그리고  
 상기 탄소나노와이어의 표면에 아일랜드 형태로 위치하며 평균 입경이 1nm 내지 500nm인 수소감지입자를 포함하  
 며,  
 상기 수소가스의 농도를 측정한 수소가스센서에 줄 열(Joule heat)을 발생시키는 단계는,  
 상기 수소가스센서를 이용하여 실시간으로 수소가스의 농도를 측정한 후, 상기 수소가스센서의 수소가스 감지  
 성능을 초기화하기 위한 것인 수소가스센서를 이용한 수소 가스 측정방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서,  
 상기 줄 열(Joule heat)을 발생시키는 단계는,  
 상기 수소감지입자가 형성된 탄소나노와이어의 양 단에 전압을 인가하여 수행되는 수소가스센서를 이용한 수소  
 가스 측정방법.

**청구항 3**

제2항에 있어서,  
 상기 탄소나노와이어의 양 단에 전압을 인가하는 단계는,  
 1V 내지 15V 범위에서 1초 내지 10초 동안 수행되는 것인 수소가스센서를 이용한 수소 가스 측정방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서,  
 상기 줄 열(Joule heat)을 발생시키는 단계는,  
 1 $\mu$ W 내지 100 $\mu$ W 범위의 줄 열(Joule heat)이 발생되도록 수행되는 것인 수소가스센서를 이용한 수소 가스 측  
 정방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서,  
 상기 수소감지입자는 1차 입자 형태로 상기 탄소나노와이어의 표면에 위치하는 것인 수소가스센서를 이용한 수  
 소 가스 측정방법.

**청구항 6**

제1항에 있어서,  
 상기 수소감지입자는 1차 입자가 모여 형성된 2차 입자 형태로 상기 탄소나노와이어 표면에 위치하는 것인 수소  
 가스센서를 이용한 수소 가스 측정방법.

**청구항 7**

제6항에 있어서,

상기 2차 입자의 평균 입경은 1nm 내지 500nm 인 것인 수소가스센서를 이용한 수소 가스 측정방법.

**청구항 8**

제1항에 있어서,

상기 탄소나노와이어 전체 표면 100 면적%에 대해, 상기 수소감지입자가 위치하는 면적은 90 면적% 내지 100 면적%인 것인 수소가스센서를 이용한 수소 가스 측정방법.

**청구항 9**

제1항에 있어서,

상기 수소감지입자는 팔라듐 입자인 수소가스센서를 이용한 수소 가스 측정방법.

**청구항 10**

제1항에 있어서,

상기 수소감지입자의 비표면적은  $0.5\text{m}^2/\text{g}$  내지  $250\text{m}^2/\text{g}$ 인 수소가스센서를 이용한 수소 가스 측정방법.

**청구항 11**

제1항에 있어서,

상기 탄소나노와이어의 종횡비는 40:1 내지 2000:1 범위인 수소가스센서를 이용한 수소 가스 측정방법.

**청구항 12**

복수의 센서 모듈을 포함하는 수소가스센서를 이용하여 수소가스의 농도를 검출하는 단계; 및

상기 수소가스의 농도를 측정할 수소가스센서에 줄 열(Joule heat)을 발생시키는 단계를 포함하고,

상기 복수의 센서 모듈을 포함하는 수소가스센서는,

기판 상에 소정의 간격을 두고 마주보고 위치하는 한 쌍의 제1 전극부, 상기 한 쌍의 제1 전극부를 연결하며 상기 한 쌍의 제1 전극부에 의해 지지되는 제1 탄소나노와이어, 그리고 상기 제1 탄소나노와이어의 표면에 아일랜드 형태로 위치하며 평균 입경이 1nm 내지 10nm인 제1 수소감지입자를 포함하는 고감도용 센서모듈; 및

상기 한 쌍의 제1 전극부와 이격되어 위치하며, 소정의 간격을 두고 마주보고 위치하는 한 쌍의 제2 전극부, 상기 한 쌍의 제2 전극부를 연결하며 상기 한 쌍의 제2 전극부에 의해 지지되는 제2 탄소나노와이어, 상기 제2 탄소나노와이어의 표면에 아일랜드 형태로 위치하며 평균 입경이 10nm 초과 및 500nm 이하인 제2 수소감지입자를 포함하는 고농도용 센서모듈;

을 포함하고,

상기 수소가스의 농도를 측정할 수소가스센서에 줄 열(Joule heat)을 발생시키는 단계는,

상기 수소가스센서를 이용하여 실시간으로 수소가스의 농도를 측정할 후, 상기 수소가스센서의 수소가스 감지 성능을 초기화하기 위한 것인 수소가스센서를 이용한 수소 가스 측정방법.

**청구항 13**

제12항에 있어서,

상기 줄 열(Joule heat)을 발생시키는 단계는,

상기 제1 수소감지입자가 형성된 제1 탄소나노와이어의 양 단과

상기 제2 수소감지입자가 형성된 제2 탄소나노와이어의 양 단에 각각 전압을 인가하여 수행되는 수소가스센서를

이용한 수소 가스 측정방법.

**청구항 14**

제13항에 있어서,

상기 제1 및 제2 탄소나노와이어의 양단에 전압을 인가하는 단계는,

1V 내지 15V 범위에서 1초 내지 10초 동안 수행되는 것인 수소가스센서를 이용한 수소 가스 측정방법.

**청구항 15**

제12항에 있어서,

상기 줄 열(Joule heat)을 발생시키는 단계는,

1 μW 내지 100 μW 범위의 줄 열(Joule heat)이 발생되도록 수행되는 것인 수소가스센서를 이용한 수소 가스 측정방법.

**청구항 16**

제12항에 있어서,

상기 제1 탄소나노와이어 전체 표면 100면적%에 대해, 상기 제1 수소감지입자가 위치하는 면적은 90 면적% 내지 100 면적%인 수소가스센서를 이용한 수소 가스 측정방법.

**청구항 17**

제12항에 있어서,

상기 제2 탄소나노와이어 전체 표면 100면적%에 대해, 상기 제2 수소감지입자가 위치하는 면적은 90 면적% 내지 100 면적%인 수소가스센서를 이용한 수소 가스 측정방법.

**청구항 18**

제12항에 있어서,

상기 제1 수소감지입자의 비표면적은 25m<sup>2</sup>/g 내지 250m<sup>2</sup>/g 인 수소가스센서를 이용한 수소 가스 측정방법.

**청구항 19**

제12항에 있어서,

상기 제2 수소감지입자의 비표면적은 0.5m<sup>2</sup>/g 내지 25m<sup>2</sup>/g 인 수소가스센서를 이용한 수소 가스 측정방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 수소 가스 센서를 이용한 수소 가스 측정 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 줄 열(Joule heat)을 이용함으로써 효율이 현저하게 향상된 수소 가스 센서를 이용한 수소 가스 측정 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 일반적으로 수소는 미래 유망한 재생 에너지로서 현재 널리 이용되고 있는 화석연료의 유한성과 환경오염 문제를 동시에 해결할 수 있어, 수소에너지의 대중화 시대가 열릴 것으로 예상된다.

[0004] 그러나, 수소는 폭발성 가스로, 공기 중에 4% 이상이 존재하며 폭발의 위험성을 가지고 있어 수소가스에 대한 초기 감지가 필요하다.

[0005] 하지만, 종래에 개발된 수소감지센서들은 생산 공정이 복잡할 뿐만 아니라 낮은 수율로 인하여 상업성이 떨어져

이를 극복할 수 있는 고효율, 고민감도를 가지는 새로운 타입의 센서의 개발이 필요하다.

- [0006] 최근에는 상용화된 수소 감지 센서들의 단점을 보완하기 위하여 특허문헌 1에 개시된 바와 같이 나노 기술 기반 가스센서 개발이 활발하게 진행되고 있다.
- [0007] 나노 물질은 마이크로미터 이상의 크기의 물질에서 볼 수 없었던 양자구속효과(Quantum Confinement Effect)와 매우 높은 부피 대 표면적 비(Surface to volume ratio)등의 특성을 가지고 있어, 센서 물질로 활용할 경우 높은 감도와 선택도, 빠른 응답성을 가지는 센서 개발이 가능할 뿐만 아니라, 작은 사이즈로 인하여 기기의 소형화 및 휴대용 기기 개발에 유리하다.
- [0008] 이러한 나노 물질로 팔라듐이 제안되어 최근에는 팔라듐 기반의 수소 감지 센서가 제안되고 있다.
- [0009] 팔라듐 기반의 수소 감지 센서는 실온에서 외부 수소 환경에 대해 전기 전도도가 변하는 성질을 이용한 수소 가스 센서이다. 보다 구체적으로, 팔라듐 표면에서 외부 수소 분자가 원자 형태로 분리되어 표면에 흡착된 후 확산에 의해 팔라듐 원자 사이 빈 공간으로 원자 이동이 일어나 팔라듐 하이드라이드 (PdHx)가 형성됨으로써 팔라듐의 전기 전도도가 변화된다.
- [0010] 팔라듐 기반의 수소 가스 센서의 감도는, 고체상의 팔라듐에 대한 수소 가스의 용해도(solubility)에 영향을 많이 받는다. 즉, 온도가 낮을수록 고체상의 팔라듐에 대한 수소 가스의 용해도가 높아 상온에서도 수소 가스의 측정이 가능하다.
- [0011] 그러나, 온도가 낮아지면 고체상의 팔라듐에 대한 수소 가스의 용해도가 높아지더라도, 고체상의 팔라듐 내에 흡수된 수소의 확산이 느린 단점이 있다. 즉, 가스 센서의 반응시간(가스 주입 후 팔라듐의 저항 변화가 최고점까지 증가될 때까지의 시간)과 회복시간(가스 제거 후 팔라듐의 저항변화 값이 초기값으로 돌아오는데 걸리는 시간)이 증가된다.
- [0012] 따라서, 상온에서 사용되는 팔라듐 기반의 수소 가스 센서의 경우, 수소 가스 농도가 지속적으로 변화하는 환경에서는 저항 값이 가스 농도의 변화 속도에 따라가지 못해 실시간으로 변화하는 농도의 수소를 감지하는데 문제가 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0014] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-0655640호(2006.12.04)

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0015] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 줄 열(Joule heat)을 이용하기 때문에 나노 크기로 제작된 센서구조체만 가열되어 저전력으로도 실시간으로 농도 측정이 가능한 수소 가스 센서를 이용한 수소 가스 측정 방법을 제공하고자 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0017] 일 측면에서, 본 발명은, 수소가스센서를 이용하여 수소가스의 농도를 측정하는 단계 및 상기 수소가스의 농도를 측정한 수소가스센서에 줄 열(Joule heat)을 발생시키는 단계를 포함하고, 상기 수소가스센서는, 기판 상에 소정의 간격을 두고 마주보고 위치하는 한 쌍의 전극부, 상기 한 쌍의 전극부를 연결하며 상기 한 쌍의 전극부에 의해 지지되는 탄소나노와이어, 그리고 상기 탄소나노와이어의 표면에 아일랜드 형태로 위치하며 평균 입경이 1nm 내지 500nm인 수소감지입자를 포함하는 것인 수소가스센서를 이용한 수소 가스 측정방법을 제공한다.
- [0018] 상기 줄 열(Joule heat)을 발생시키는 단계는, 상기 수소감지입자가 형성된 탄소나노와이어의 양 단에 전압을 인가하여 수행될 수 있다.
- [0019] 상기 탄소나노와이어의 양 단에 전압을 인가하는 단계는, 1V 내지 15V 범위에서 1초 내지 10초 동안 수행될 수 있다.

- [0020] 상기 줄 열(Joule heat)을 발생시키는 단계는,  $1\mu\text{W}$  내지  $100\mu\text{W}$  범위의 줄 열(Joule heat)이 발생되도록 수행될 수 있다.
- [0021] 상기 수소감지입자는 1차 입자 형태로 상기 탄소나노와이어의 표면에 위치하는 것일 수 있다.
- [0022] 상기 수소감지입자는 1차 입자가 모여 형성된 2차 입자 형태로 상기 탄소나노와이어 표면에 위치하는 것일 수 있다.
- [0023] 상기 2차 입자의 평균 입경은 1nm 내지 500nm 범위일 수 있다.
- [0024] 상기 탄소나노와이어 전체 표면 100 면적%에 대해, 상기 수소감지입자가 위치하는 면적은 90 면적% 내지 100 면적% 범위 일 수 있다.
- [0025] 상기 수소감지입자는 팔라듐 입자일 수 있다.
- [0026] 상기 수소감지입자의 비표면적은  $0.5\text{m}^2/\text{g}$  내지  $250\text{m}^2/\text{g}$  범위일 수 있다.
- [0027] 상기 탄소나노와이어의 종횡비는 40:1 내지 2000:1 범위일 수 있다.
- [0028] 다른 측면에서, 본 발명은, 복수의 센서 모듈을 포함하는 수소가스센서를 이용하여 수소가스의 농도를 검출하는 단계 및 상기 수소가스의 농도를 측정된 수소가스센서에 줄 열(Joule heat)을 발생시키는 단계를 포함하고, 상기 복수의 센서 모듈을 포함하는 수소가스센서는, 기판 상에 소정의 간격을 두고 마주보고 위치하는 한 쌍의 제1 전극부, 상기 한 쌍의 제1 전극부를 연결하며 상기 한 쌍의 제1 전극부에 의해 지지되는 제1 탄소나노와이어, 그리고 상기 제1 탄소나노와이어의 표면에 아일랜드 형태로 위치하며 평균 입경이 1nm 내지 10nm인 제1 수소감지입자를 포함하는 고감도용 센서모듈; 및 상기 한 쌍의 제1 전극부와 이격되어 위치하며, 소정의 간격을 두고 마주보고 위치하는 한 쌍의 제2 전극부, 상기 한 쌍의 제2 전극부를 연결하며 상기 한 쌍의 제2 전극부에 의해 지지되는 제2 탄소나노와이어, 상기 제2 탄소나노와이어의 표면에 아일랜드 형태로 위치하며 평균 입경이 10nm 초과 및 500nm 이하인 제2 수소감지입자를 포함하는 고감도용 센서모듈;을 포함하는 것인 수소가스센서를 이용한 수소 가스 측정방법을 제공한다.
- [0029] 본 실시예에서, 상기 줄 열(Joule heat)을 발생시키는 단계는, 상기 제1 수소감지입자가 형성된 제1 탄소나노와이어의 양 단과 상기 제2 수소감지입자가 형성된 제2 탄소나노와이어의 양 단에 각각 전압을 인가하여 수행될 수 있다.
- [0030] 상기 제1 및 제2 탄소나노와이어의 양 단에 전압을 인가하는 단계는, 1V 내지 15V 범위에서 1초 내지 10초 동안 수행될 수 있다.
- [0031] 상기 줄 열(Joule heat)을 발생시키는 단계는,  $1\mu\text{W}$  내지  $100\mu\text{W}$  범위의 줄 열(Joule heat)이 발생되도록 수행될 수 있다.
- [0032] 상기 제1 탄소나노와이어 전체 표면 100면적%에 대해, 상기 제1 수소감지입자가 위치하는 면적은 90 면적% 내지 100 면적% 범위일 수 있다.
- [0033] 상기 제2 탄소나노와이어 전체 표면 100면적%에 대해, 상기 제2 수소감지입자가 위치하는 면적은 90 면적% 내지 100 면적% 범위일 수 있다.
- [0034] 상기 제1 수소감지입자의 비표면적은  $25\text{m}^2/\text{g}$  내지  $250\text{m}^2/\text{g}$  범위일 수 있다.
- [0035] 상기 제2 수소감지입자의 비표면적은  $0.5\text{m}^2/\text{g}$  내지  $25\text{m}^2/\text{g}$  범위일 수 있다.

**발명의 효과**

- [0037] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소가스센서를 이용한 수소가스 측정방법에 따르면, 수소가스센서의 수소농도가 높아지더라도 줄 열(Joule heat)을 이용하여 짧은 시간 내에 수소가스센서의 성능을 회복시킬 수 있으므로 수소가스 측정에 있어 고 재현성을 확보할 수 있다.
- [0038] 또한, 본 발명의 수소 가스 측정방법에 이용되는 수소가스센서는 공중부유형 탄소나노와이어를 포함하기 때문에 발생된 줄 열(Joule heat)이 외부로 전달되는 것이 극히 제한되어 가열이 단시간에 이루어지므로 초저전력 줄 열(Joule heat)로도 단시간에 가열이 가능하다. 따라서, 수소가스를 감지함에 따라 상승된 수소감지입자의 저항 값을 저전력의 줄 열을 가하여도 쉽게 초기 저항 값으로 회복시킬 수 있으며, 이에 소요되는 시간도 획기적으로

단축시킬 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0040]

도 1에는 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 가스 측정방법에 사용되는 수소가스센서를 예시적으로 나타내었다.

도 2에는 본 발명의 다른 실시예에 따른 수소 가스 측정방법에 사용되는 수소가스센서를 예시적으로 나타내었다.

도 3은 일 실시예에 따른 수소가스 측정방법에 사용되는 수소가스센서가 제조되는 과정을 예시적으로 나타낸 것이다.

도 4a에는 도 3에서 열분해 전의 한 쌍의 포토레지스트 전극부 및 포토레지스트 마이크로와이어 구조체를 예시적으로 나타내었다.

도 4b에는 도 3에서 열분해 후의 한 쌍의 탄소전극부 및 탄소나노와이어 구조체를 예시적으로 나타내었다.

도 5는 일 실시예에 따른 수소가스 측정방법에 사용되는 수소가스센서의 제조 과정에서 전기도금방식으로 탄소나노와이어에 팔라듐 나노 입자가 증착되는 상태를 예시적으로 나타낸 것이다.

도 6a 내지 도 6c에는 도 5와 같은 전기도금방식에서 인가하는 전압에 따라 탄소나노와이어에 팔라듐 나노 입자가 증착된 상태를 예시적으로 나타내었다.

도 7에는 일 실시예에 따른 수소가스 측정방법에 사용되는 수소가스센서에 포함되는 공중부유형 탄소나노와이어에 팔라듐 나노 입자를 증착하기 전과 후의 인가전압에 따른 측정전류의 변화를 나타내었다.

도 8은 일 실시예에 따른 수소가스 측정방법에 사용되는 수소가스센서의 수소농도에 따른 저항 변화율을 나타낸 그래프이다.

도 9a는 도 2에 도시된 형태로 제조된 수소가스센서에 대한 전자 현미경 이미지이다.

도 9b는 도 2에 도시된 형태로 제조된 수소가스센서에서 고감도용 센서모듈의 측면에 대한 전자 현미경 이미지를 예시적으로 나타낸 것이다.

도 9c는 도 2에 도시된 형태로 제조된 수소가스센서에서 고감도용 센서모듈의 측면에 대한 전자 현미경 이미지를 예시적으로 나타낸 것이다.

도 9d는 도 2에 도시된 형태로 제조된 수소가스센서에서 고감도용 센서모듈의 제1 수소감지입자가 증착된 제1 탄소나노와이어의 전자 현미경 이미지를 예시적으로 나타낸 것이다.

도 9e는 도 2에 도시된 형태로 제조된 수소가스센서에서 고농도용 센서모듈의 제2 수소감지입자가 증착된 제2 탄소나노와이어의 전자 현미경 이미지를 예시적으로 나타낸 것이다.

도 10a는 제1 탄소나노와이어(NW1) 또는 제2 탄소나노와이어(NW2)에 전류가 흐르는 상태를 모시적으로 나타낸 것이다.

도 10b는 수소감지입자가 증착되지 않은 탄소나노와이어(CNW), 제1 및 제2 탄소나노와이어(NW1, NW2) 각각에 대하여 인가 전압에 따른 측정 전류의 변화를 나타낸 것이다.

도 11은 제2 탄소나노와이어를 포함하는 수소감지센서에 대하여 1000ppm 농도의 수소 환경에서 변화된 저항이 초기 값으로 회복되는 시간을 외부 열원 장치를 이용하는 경우 및 줄 열을 발생시킨 경우를 비교하여 나타낸 그래프이다.

도 12a는 다양한 농도의 수소 가스 주입 및 제거 환경에서 제1 탄소나노와이어를 포함하는 수소가스센서에 대하여 줄 열을 발생시켜 저항 값 변화를 측정하여 나타낸 것이다.

도 12b는 다양한 농도의 수소 가스 주입 및 제거 환경에서 제2 탄소나노와이어를 포함하는 수소가스센서에 대하여 줄 열을 발생시켜 저항 값 변화를 측정하여 나타낸 것이다.

도 13은 제1 및 제2 탄소나노와이어를 모두 포함하는 수소감지센서에 대하여 수소 가스 농도가 다양하게 변화할 때 수소 농도 감지율을 측정하는 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**



- [0041] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시 예를 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0042] 따라서 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 실시 예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들은 대체할 수 있는 균등한 변형 예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [0043] 본 발명의 일 실시예는, 수소가스센서를 이용하여 수소가스의 농도를 측정하는 단계 및 상기 수소가스의 농도를 측정한 수소가스센서에 줄 열(Joule heat)을 발생시키는 단계를 포함하는 수소가스센서를 이용한 수소 가스 측정방법을 제공한다.
- [0044] 도 1에는 본 실시예에 따른 수소 가스 측정방법에 사용되는 수소가스센서를 예시적으로 나타내었다.
- [0045] 도 1을 참조하면, 본 실시예에 따른 수소 가스 측정방법에 사용되는 수소가스센서(100)는, 기판 상에 소정의 간격을 두고 마주보고 위치하는 한 쌍의 전극부(41), 상기 한 쌍의 전극부(41)를 연결하며 상기 한 쌍의 전극부에 의해 지지되는 탄소나노와이어(42), 그리고 상기 탄소나노와이어의 표면에 아일랜드 형태로 위치하며 평균 입경이 1nm 내지 500nm인 수소감지입자(50)를 포함하는 것일 수 있다. 수소가스센서에 대한 구체적인 설명은 후술하기로 한다.
- [0046] 먼저, 수소가스센서를 이용하여 수소가스의 농도를 측정하는 단계는 당해 기술분야에 알려진 통상의 방법으로 수행될 수 있으며, 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0047] 다음으로, 상기 수소가스센서에 줄 열(Joule heat)을 발생시키는 단계는, 수소가스센서를 이용하여 실시간으로 수소가스의 농도를 측정한 후, 상기 수소가스센서의 수소가스 감지 성능을 초기화하기 위하여 수행될 수 있다.
- [0048] 예를 들면, 수소가스센서를 이용하여 수소 가스의 농도를 실시간으로 측정한 다음, 수소가스센서의 수소 가스 농도에 대한 감지 성능이 유지되기 위해서는 수소감지입자(50)가 코팅된 탄소나노와이어(42)의 저항 값이 초기 상태로 빠르게 회복될 필요가 있다.
- [0049] 본 발명에서는 수소감지입자(50)가 코팅된 탄소나노와이어(42)에 추가적인 전압을 인가하여 탄소나노와이어(42)에 줄 열(Joule heat)을 발생시킴으로써 수소가스입자(50)에 흡수된 수소의 외부 방출 속도를 향상시킴으로써 수소가스센서의 저항 값을 초기 값으로 빠르게 회복시킬 수 있다.
- [0050] 구체적으로, 상기 줄 열(Joule heat)을 발생시키는 단계는, 상기 수소감지입자(50)가 형성된 탄소나노와이어(42)의 양단에 전압을 인가하여 수행될 수 있다. 예를 들면, 탄소나노와이어(42)의 양단에 1V 내지 15V 범위에서 1초 내지 10초 동안 전압을 인가하는 방법으로 수행될 수 있다.
- [0051] 이와 같은 방법으로 발생된 줄 열(Joule heat)은, 예를 들면, 1 $\mu$ W 내지 100 $\mu$ W 범위일 수 있다. 줄 열이 상기 범위를 만족하도록 발생하는 경우, 탄소나노와이어가 기판과 일정 간격 이격되어 위치되어 절연특성이 우수하여 저전력으로 충분히 높은 온도에 단 시간 내에 도달할 수 있는 장점이 있다.
- [0052] 그러나 상기 탄소나노와이어(42)의 양단에 인가되는 전압 및 발생된 줄 열 등의 값 등은, 예시적인 것으로, 탄소나노와이어(42)의 길이, 직경, 전도도 및 수소감지입자(50)의 크기에 따라 적절하게 변경될 수 있다.
- [0053] 다음으로, 상기 수소가스센서(100)에 대하여 설명하기로 한다.
- [0054] 상기 수소감지입자(50)는 팔라듐 입자일 수 있다. 다만, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니며, 수소에 의해 전기 저항이 변할 수 있는 물질이면 모두 사용 가능하다. 따라서, 이하 설명에서 팔라듐에 대해 언급하고 있는 부분은 수소감지입자(50)의 구체적인 예시를 들어 설명한 것일 뿐 팔라듐에 제한된 설명은 아니다.
- [0055] 상기 수소감지입자(50)는 1차 입자 형태로 상기 탄소나노와이어 표면에 위치할 수 있다.
- [0056] 상기 1차 입자의 입경은 1 내지 10 nm 수준일 수 있다. 이러한 범위는 수소 감지도를 높일 수 있다는 의의를 가진다.
- [0057] 또는, 상기 수소감지입자(50)는 1차 입자가 모여 형성된 2차 입자 형태로 상기 탄소나노와이어 표면에 위치할 수 있다. 상기 2차 입자의 입경은 10nm 내지 500nm 일 수 있다. 이러한 범위는 고농도의 수소에 포화되지 않는다는 의의를 가진다.

- [0058] 이러한 1차 입자 또는 2차 입자는 후술하는 전기도금방법에 의해 결정될 수 있다. 도금되는 수소감지입자(50) (예를 들어, 팔라듐)의 입경 및 수소감지입자(50)가 탄소나노와이어(42)에 위치하는 면적 등에 의해, 수소가스 센서(100)의 수소를 감지하는 민감도 및 감지 농도의 차이가 나타날 수 있다. 이는 목적하는 스펙에 따라 조절될 수 있다.
- [0059] 보다 구체적인 수소감지입자(50)의 형성 과정은 후술하는 제조방법에서 상세하게 설명하도록 한다.
- [0060] 한편, 상기 탄소나노와이어(42) 전체 표면 100 면적%에 대해, 상기 수소감지입자(50)가 위치하는 면적은 90 내지 100 면적%일 수 있다. 이러한 탄소나노와이어(42) 표면에서 차지하는 수소감지입자(50)의 면적 비율도 센서의 스펙에 영향을 줄 수 있다. 상기 범위는 실제 상업적 센서로 활용 가능한 범위로 사료된다.
- [0061] 상기 수소감지입자(50)의 비표면적은  $0.5\text{m}^2/\text{g}$  내지  $250\text{m}^2/\text{g}$  일 수 있다. 이러한 범위는 수소에 대한 빠른 반응을 보여줄 수 있다는 의의를 가진다.
- [0062] 상기 탄소나노와이어(42)의 종횡비는 예를 들면, 40:1 내지 2000:1 범위일 수 있고, 탄소나노와이어(42)의 평균 직경은 200 nm 내지 500 nm 범위 일 수 있다. 탄소나노와이어(42)의 종횡비와 직경이 상기 범위를 만족하는 경우, 탄소나노와이어(42)에서 발생한 줄 열(Joule heat)이 탄소나노와이어(42)를 지지하는 탄소전극부(41)로의 전달이 극히 제한되어 매우 낮은 전력의 줄 열로도 단시간에 탄소나노와이어(42)의 가열이 가능하다. 또한 탄소나노와이어(42)의 평균 직경이 작아지면 수소감지입자(50)의 전류 흐름에 미치는 영향이 커져 고감도 수소 감지가 가능하게 된다.
- [0063] 본 발명의 일 실시예에서는 공중부유형 탄소나노와이어를 포함하는 수소가스센서를 사용하여 수소 가스를 측정하기 때문에, 수소가스센서가 포화상태에 가까워져 줄 열을 발생시키는 경우, 발생된 줄 열이 외부로 전달되는 것이 매우 제한되기 때문에 가열이 단 시간에 이루어질 수 있다.
- [0064] 이와 같이 줄 열로 인해 탄소나노와이어의 온도가 상승하면 포화상태의 수소가스센서에서, 구체적으로는, 수소 가스가 흡착된 수소가스감지 입자에서의 물질 전달(확산) 속도가 향상되기 때문에 수소가스센서의 회복시간을 획기적으로 단축시킬 수 있다. 즉, 빠른 시간에 포화상태의 수소가스센서를 회복시켜 수소 가스 측정에 재사용할 수 있다.
- [0066] 본 발명의 다른 실시예는, 복수의 센서 모듈을 포함하는 수소가스센서를 이용하여 수소가스의 농도를 검출하는 단계 및 상기 수소가스의 농도를 측정한 수소가스센서에 줄 열(Joule heat)을 발생시키는 단계를 포함하는 수소 가스센서를 이용한 수소 가스 측정방법을 제공한다.
- [0067] 본 실시예에서 전술한 일 실시예에 따른 수소가스센서를 이용한 수소 가스 측정방법과 동일한 구성에 대해서는 전술한 것과 동일하므로 여기서는 생략하기로 한다.
- [0068] 도 2에는 본 실시예에 따른 수소 가스 측정방법에 사용되는 수소가스센서를 예시적으로 나타내었다.
- [0069] 도 2를 참조하면, 본 실시예에 따른 수소 가스 측정방법에 사용되는 복수의 센서 모듈을 포함하는 수소가스센서(200)는, 고감도용 센서모듈 및 고농도용 센서모듈을 포함할 수 있다. 이는 각각의 센서모듈에 포함되는 탄소나노와이어에 도금되는 수소감지입자의 평균 입경 범위에 따라 나뉠 수 있다.
- [0070] 즉, 상기 고감도용 센서모듈은, 예를 들면, 기판(11) 상에 소정의 간격을 두고 마주보고 위치하는 한 쌍의 제1 전극부(41a), 상기 한 쌍의 제1 전극부(41a)를 연결하며 상기 한 쌍의 제1 전극부(41a)에 의해 지지되는 제1 탄소나노와이어(42a), 그리고 상기 제1 탄소나노와이어(42a)의 표면에 아일랜드 형태로 위치하며 평균 입경이 1nm 내지 10nm인 제1 수소감지입자(50a)를 포함할 수 있다.
- [0071] 또한, 고농도용 센서모듈은, 상기 한 쌍의 제1 전극부(41a)와 이격되어 위치하며, 소정의 간격을 두고 마주보고 위치하는 한 쌍의 제2 전극부(41b), 상기 한 쌍의 제2 전극부(41b)를 연결하며 상기 한 쌍의 제2 전극부(41b)에 의해 지지되는 제2 탄소나노와이어(42b), 상기 제2 탄소나노와이어(42b)의 표면에 아일랜드 형태로 위치하며 평균 입경이 10nm 초과 및 500nm 이하인 제2 수소감지입자(50b)를 포함할 수 있다.
- [0072] 고감도용 센서모듈과 같이, 소입경의 제1 수소감지입자(50a)를 사용하는 경우, 적은 농도의 수소를 감지할 수 있으나, 제1 수소감지입자(50a)의 크기가 작기 때문에 쉽게 포화될 수 있다.
- [0073] 이와 반대로 고농도용 센서모듈과 같이 대입경의 제2 수소감지입자(50b)를 사용하는 경우, 제2 수소감지입자(50b)의 크기가 크기 때문에, 적은 농도의 수소에는 전기 전도도 변화가 미흡할 수는 있으나, 고농도의 수소를

감지하는 면에서는 효과적일 수 있다.

- [0074] 상기 제1 탄소나노와이어(42a) 전체 표면 100면적%에 대해, 상기 제1 수소감지입자(50a)가 위치하는 면적은 90 면적% 내지 100 면적% 일 수 있다. 제1 수소감지입자(50a)가 위치하는 면적이 상기 범위를 만족하면, 제1 수소감지입자(50a)로 팔라듐을 사용하는 경우, 대부분의 전류가 팔라듐으로 우회하는데 매우 효과적이다.
- [0075] 상기 제2 탄소나노와이어 전체 표면 100면적%에 대해, 상기 제2 수소감지입자가 위치하는 면적은 90 면적% 내지 100 면적% 일 수 있다. 제2 수소감지입자(50b)가 위치하는 면적이 상기 범위를 만족하면, 제2 수소감지입자(50b)로 팔라듐을 사용하는 경우, 대부분의 전류가 팔라듐으로 우회하는데 매우 효과적이다.
- [0076] 상기 제1 수소감지입자(50a)의 비표면적은  $25 \text{ m}^2/\text{g}$  내지  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  일 수 있다. 이러한 범위는 수소가스센서(200)의 높은 감도와 함께 반응속도를 높이는데 효과적일 수 있다.
- [0077] 상기 제2 수소감지입자(50b)의 비표면적은  $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$  내지  $25 \text{ m}^2/\text{g}$  일 수 있다. 이러한 범위는 수소가스센서(200)의 포화도를 높임과 함께 반응속도를 높이는데 효과적일 수 있다.
- [0078] 본 실시예에서, 상기 수소가스센서(200)에 줄 열(Joule heat)을 발생시키는 단계는, 상기 제1 수소감지입자(50a)가 형성된 제1 탄소나노와이어(42a)의 양 단과 상기 제2 수소감지입자(50b)가 형성된 제2 탄소나노와이어(42b)의 양 단에 각각 전압을 인가하여 수행될 수 있다.
- [0079] 상기 제1 및 제2 탄소나노와이어(42a, 42b)의 양 단에 전압을 인가하는 단계는, 1 내지 15 V 범위에서 1 내지 10 초 동안 수행될 수 있다. 줄 열 발생을 위하여 제1 탄소나노와이어의 양 단에 전압을 인가하는 조건이 상기 범위를 만족하는 경우, 저전력으로 충분히 높은 온도에 도달할 수 있는 장점이 있다.
- [0080] 이와 같은 방법으로 제1 및 제2 탄소나노와이어(42a, 42b)에 발생된 줄 열은 1 내지 100  $\mu\text{W}$  범위일 수 있다. 제1 및 제2 탄소나노와이어(42a, 42b)에 발생된 줄 열이 상기 범위를 만족하는 경우 저전력으로 충분히 높은 온도에 도달할 수 있는 장점이 있다.
- [0081] 본 실시예와 같이 수소감지입자의 평균 입경 범위가 다른 복수의 센서 모듈을 포함하는 수소가스센서를 이용하여 수소 가스를 측정하는 경우, 일 실시예에 따른 효과에 더하여, 주기적으로 수소 가스 농도가 변하여 다양한 수소 가스 농도를 갖는 환경에서도 실시간으로 정확하게 수소 농도를 측정할 수 있으므로 고감도 및 고농도 수소 가스 측정이 가능하다.
- [0083] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 가스 측정방법에서 사용되는 수소가스센서(100)는, 예를 들면, 도 3에 나타낸 바와 같이 포토레지스트를 이용하여 제조될 수 있다.
- [0084] 먼저, 도 3을 참조하여 살펴보면 (a)단계(s10)로, 실리콘웨이퍼(10) 상면에 절연층(11)을 형성한다.
- [0085] 이때, 실시되는 절연층(11)의 형성은 열 산화(thermal oxidation)방식의 증착으로 이루어지는데, 원소기호가 Si 인 실리콘웨이퍼(10) 상면을 800~1200°C의 열을 가해 산화시켜, 실리콘웨이퍼(10) 상면에 원소기호가 SiO<sub>2</sub> 인 절연층(11)을 증착 형성한다.
- [0086] 여기서, 증착 형성되는 상기 절연층(11)의 두께는 0.1~10 $\mu\text{m}$ 로 상기 실리콘웨이퍼(10)의 두께 및 센서의 측정용량에 따라 그 두께를 선택적으로 선정하여 증착 형성할 수 있다.
- [0087] 다음은 (b)단계(s20)로, 상기 (a)단계에 의해 형성된 상기 실리콘웨이퍼(10)의 절연층(11) 상에 포토리소그래피로 한 쌍의 포토레지스트 전극부(21) 및 상기 한 쌍의 포토레지스트 전극부(21)를 연결한 포토레지스트 마이크로와이어(22)를 형성한다.
- [0088] 상기 포토리소그래피는 감광성 수지를 도포한 기판에 포토마스크를 통해 자외선을 조사하면 포토마스크에 새겨진 패턴이 포토레지스트에 전사되고, 이를 현상하여 기판 상에 패턴을 형성하는 것으로, 상기 (b)단계(s20)는 복수 개의 단계로 이루어지는데, 이를 보다 상세하게 살펴보면 다음과 같다.
- [0089] 먼저 (b-1)단계(s21)로, 상기 (a)단계에 의해 형성된 절연층(11) 상에 포토레지스트를 도포하여 포토레지스트층(20)을 형성한다.
- [0090] 이때, 상기 절연층(11)에 도포되는 포토레지스트 재질로는 SU-8을 이용하고, 스핀 코팅방식으로 포토레지스트를 상기 절연층(11) 상에 고르게 도포하여, 상기 절연층(11) 상에 포토레지스트층(20)을 형성한다.
- [0091] 여기서, 형성되는 포토레지스트층(20)의 두께는 5~100 $\mu\text{m}$ 로 센서의 측정용량에 따라 그 두께가 선택적으로 선정

되어 이루어진다.

- [0092] 다음은 (b-2)단계(s22)로, 상기 (b-1)단계(s21)에 의해 형성된 포토레지스트층(20) 상부에 한 쌍의 전극부 위치와 대응하는 영역이 타공된 제1포토마스크(31)를 위치한 후, 자외선을 조사하여 1차 노광을 실시한다.
- [0093] 이때, 실시되는 1차 노광은 상기 포토레지스트층(20) 중 전극부 영역에 상응하는 포토레지스트층(20)의 바닥까지 광학적 중합(Polymerization)이 이루어질 만큼 충분한 에너지로 노광을 실시하는 것이 바람직하다.
- [0094] 그리고 다음은 (b-3)단계(s23)로, 상기 (b-2)단계에 의해 한 쌍의 전극부 영역이 1차 노광된 포토레지스트층(20) 상부에 포토레지스트 마이크로와이어 위치와 대응하는 영역이 타공된 제2포토마스크(32)를 위치한 후, 자외선으로 2차 노광을 실시한다.
- [0095] 이때 한 쌍의 포토레지스트 전극부(21)를 연결하는 포토레지스트 마이크로와이어(22)는 마이크로 크기의 와이어 형태로 형성되기 위해 2차 노광시에는 포토레지스트 마이크로와이어 영역에 상응하는 포토레지스트층(20)의 상단 부분만 중합이 이루어지도록 조사량을 조절하는 것이 바람직한데, 자외선 노광 에너지에 따라 상기 포토레지스트 마이크로와이어(22)의 두께가 조절할 수 있다.
- [0096] 다음은 (b-4)단계(s24)로, 상기 (b-2)단계 및 (a-3)단계에 의해 노광된 영역을 제외한 나머지 부분의 포토레지스트층(20)을 현상 제거하여, 상기 실리콘웨이퍼(10)의 절연층(11) 상에 한 쌍의 포토레지스트 전극부(21)와 상기 포토레지스트 전극부(21)들을 연결하는 포토레지스트 마이크로와이어(22)를 형성한다.
- [0097] 이때 자외선이 조사되어 광학적으로 중합된 부분을 제외한 부분을 선택적으로 에칭할 수 있는 현상액(Developer)을 사용하여 중합된 포토레지스트 재질의 공중부유형 포토레지스트 마이크로와이어(22)와 상기 포토레지스트 마이크로와이어(22)를 지지하는 한 쌍의 포토레지스트 전극부(21) 구조체가 형성된다.
- [0098] 다음은 (c)단계(s30)로, 상기 (b)단계(s20)에 의해 상기 절연층(11) 상에 형성된 상기 한 쌍의 포토레지스트 전극부(21) 및 포토레지스트 마이크로와이어(22)를 열분해하여, 한 쌍의 탄소전극부(41)와 탄소나노와이어(42)로 변환한다.
- [0099] 이때, 중합된 포토레지스트 재질의 상기 한 쌍의 포토레지스트 전극부(21) 및 포토레지스트 마이크로와이어(22) 구조체는 챔버에 수용되어, 상기 챔버의 내부 분위기가 진공 또는 불활성 가스 환경에서 500℃ 이상의 온도로 가열하는 폴리머 열분해 공정을 실시한다.
- [0100] 상기한 폴리머 열분해 공정을 통한 상기 한 쌍의 포토레지스트 전극부(21) 및 포토레지스트 마이크로와이어(22) 구조체는 부피감소로 인해 형상변화가 발생하는데, 도 4a는 열분해 전의 한 쌍의 포토레지스트 전극부(21) 및 포토레지스트 마이크로와이어(22) 구조체를 보인 것이고, 도 4b는 열분해 후의 한 쌍의 포토레지스트 전극부(21) 및 포토레지스트 마이크로와이어(22) 구조체를 보인 것이다.
- [0101] 도 4a 및 도 4b에 도시한 바와 같이 상기한 폴리머 열분해 과정에서 상기 한 쌍의 포토레지스트 전극부(21) 및 포토레지스트 마이크로와이어(22) 구조체는 열분해 전, 부피에 비해 부피가 약 80% 정도 감소하게 된다.
- [0102] 여기서, 상기한 열분해 공정은 시간, 온도, 가열 속도, 냉각 속도, 주입 가스 등의 조건에 따라 상기 한 쌍의 포토레지스트 전극부(21) 및 포토레지스트 마이크로와이어(22) 구조체의 부피 감소를 조절할 수 있다.
- [0103] 따라서, 폴리머 마이크로 제작용 포토마스크의 크기 및 노광 에너지조절 및 폴리머 열분해 조건을 조절하여 최종 탄소나노와이어의 형상을 조절할 수 있다.
- [0104] 이때, 포토레지스트 마이크로와이어의 크기는 직경이 1 $\mu$ m ~ 수 $\mu$ m, 길이는 수 ~ 수백 $\mu$ m, 실리콘웨이퍼와 공중부유된 포토레지스트 마이크로와이어의 간격은 1 $\mu$ m ~ 수백 $\mu$ m로 선정되어 제조되어, 열분해 공정을 통한 탄소나노와이어의 크기는 직경이 수십nm ~ 수 $\mu$ m, 길이는 수 ~ 수백 $\mu$ m, 기판과 와이어의 간격은 수백nm ~ 수백 $\mu$ m로 이루어진다.
- [0105] 다음은 (d)단계(s40)로, 상기 (c)단계에 의해 변환된 한 쌍의 탄소전극부(41)와 탄소나노와이어(42) 중 상기 탄소나노와이어(42)의 표면에 팔라듐 나노입자(50)를 국부적으로 증착한다.
- [0106] 이때, 도 5에 도시한 바와 같이 팔라듐 나노입자의 증착은 전기도금방식으로 실시하는데, 전기도금은 대향전극인 상대전극(Counter electrode: 1), 전극전위의 측정 기준이 되는 기준전극(Reference electrode: 2), 전극반응을 일으킬 때 시료 중에 전류를 흐르게 할 목적으로 작업전극(Working electrode: 3)을 필요로 하는데, 이때 백금(Platinum, Pt)을 상대전극(Counter electrode: 1)으로 하고, 은-염화은(Silver/Silver chloride,



Ag/AgCl)을 기준전극(Reference electrode: 2)으로 사용하며, 작업전극(Working electrode: 3)은 열분해된 탄소전극부(41)의 일측 또는 양측에 접촉시켜, 상기 탄소전극(42)에 전압(전기)을 인가하여 팔라듐도금액(전해액)에 노출된 탄소나노와이어(42)에 팔라듐 나노입자(50)를 전기화학증착(Electrodeposition)방식으로 증착한다.

- [0107] 보다 상세하게 살펴보면, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘웨이퍼(10)의 절연층(11) 상에 공중부유된 탄소나노와이어(42)를 팔라듐도금액( $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ , Sodium tetrachloropalladate)에 침지하고, 일측 또는 양측의 탄소전극(41)에 작업전극(3)을 접촉시키며, 백금으로 이루어진 상대전극(1) 및 은-염화은으로 이루어진 기준전극(2)은 탄소나노와이어(42)와 함께 팔라듐도금액 속에 침지하여 위치한 상태에서 작업전극(3)에 전압(전기)을 가해 전기도금을 실시한다.
- [0108] 이때, 팔라듐도금액의 농도는 10nM ~ 100mM로 진행하는 것이 바람직하고, 상기 팔라듐도금액의 농도가 증가함에 따라 팔라듐 나노입자 형성속도가 빨라지고 나노 크기 보다 더 큰 입자들이 형성될 수 있다.
- [0109] 팔라듐 나노 입자들의 크기 및 간격은 상기 작업전극(3)의 전압 및 증착 시간에 따라 변화한다.
- [0110] 도 6a 내지 도 6c에는 도 5와 같은 전기도금방식에서 인가하는 전압에 따라 탄소나노와이어에 팔라듐 나노 입자가 증착된 상태를 예시적으로 나타내었다.
- [0111] 도 6a를 참조하면, 예를 들어, 먼저 5초 동안 작업전극(2)에 고전압인 -0.8V의 전압을 가하여 상대적으로 전기화학 활성도가 낮은 탄소 표면에 팔라듐 나노입자를 증착형성한 후, -0.2V의 전압을 20초 동안 가하여 증착된 팔라듐 나노입자(50)의 성장 속도를 제한하여 비교적 작은 크기의 팔라듐 나노입자를 탄소나노와이어(42)에 형성한다.
- [0112] 그리고, 도 6b는 5초 동안 작업전극(2)에 -0.8V의 전압을 가한 후, -0.2V의 전압을 80초 동안 가하여 탄소나노와이어(42)에 팔라듐 나노 입자(50)들을 2차 증착하여 팔라듐 나노입자를 증착한 형상이며, 도 4c는 5초 동안 작업전극(2)에 -0.8 V의 전압을 가한 후, 연달아 -0.2V의 전압을 120초 동안 가하고 다시 -0.8V의 전압을 10초, 마지막으로 -0.2V의 전압을 60초 가하여 탄소나노와이어(42)에 팔라듐 나노 입자(50)들을 증착한 형상이다.
- [0113] 도 6b를 참조하면, 5초 동안 작업전극(2)에 -0.8V의 전압을 가하여 1차 증착한 후, -0.2V의 전압을 80초 동안 가하여 탄소나노와이어(42)에 팔라듐 나노 입자(50)들을 2차 증착한다. 이 경우, 비교적 중간크기의 다량의 팔라듐나노입자가 일정간격을 가지고 탄소나노와이어에 형성되는 것을 알 수 있다.
- [0114] 다음으로 도 6c를 참조하면, 도 6c는 5초 동안 작업전극(2)에 -0.8 V의 전압을 가한 후, 연달아 -0.2V의 전압을 120초 동안 가하고 다시 -0.8V의 전압을 10초, 마지막으로 -0.2V의 전압을 60초 가하여 탄소나노와이어(42)에 팔라듐 나노 입자(50)들을 증착한 형상이다. 이 경우, 탄소나노와이어의 외주면을 따라 큰 크기의 팔라듐나노입자가 연속적으로 증착되어 형성되는 것을 알 수 있다.
- [0115] 이와 같이 팔라듐 나노 입자들의 크기 및 간격은 상기 작업전극(3)의 전압 및 증착 시간에 의하여 조절될 수 있다.
- [0116] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는 전기화학(전기도금)방식으로 증착된 팔라듐 나노입자(50)들과 탄소나노와이어(42) 사이의 접착력(adhesion)을 보다 더 높이기 위해 진공상태나 불활성 가스 환경에서 100℃이상의 온도로 어닐링(annealing) 처리를 할 수 있다.
- [0117] 도 7은 상기와 같은 방법으로 팔라듐 나노 입자를 증착하기 전과 후의 공중부유형 탄소나노와이어에 대하여 인가 전압에 따른 측정 전류의 변화를 나타낸 그래프이다. 도 7을 참조하면, 전술한 예시적인 방법으로 제조된 공중부유형 탄소 나노와이어 수소가스센서는 팔라듐 나노입자(50)들이 탄소나노와이어(42)에 증착되어, 탄소나노와이어(42)의 전체 전기저항이 감소하게 된다. 상기 탄소나노와이어의 전기저항 감소는 탄소나노와이어(42)에 비해 팔라듐 나노입자(50)의 전기저항이 낮기 때문이다.
- [0118] 본 발명의 일 실시예에 따른 측정방법에 사용되는 수소가스센서에 포함되는 공중부유형 탄소나노와이어에 있어서, 전류는 상기 탄소나노와이어(42) 뿐만 아니라, 팔라듐 나노입자(50)를 통해서도 흐르게 되므로, 외부 수소 가스 농도가 변화하는 경우, 공중부유형 탄소나노와이어의 전기저항도 변화를 발생시켜, 이에 기초하여 수소를 감지할 수 있게 된다.
- [0119] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 공중부유형 탄소나노와이어 수소가스센서의 수소농도에 따른 저항 변화율을 나타낸 그래프로, 도 8에 도시된 바와 같이 본 발명의 일 실시예에서 사용하는 공중부유형 탄소나노와이어 수소

가스센서가 수소 농도에 따라 전기저항이 변화되는 것을 관찰할 수 있다.

- [0120] 본 발명의 다른 실시예에 따른 수소가스 측정방법에 사용되는 복수의 센서 모듈을 포함하는 수소가스센서는, 진술한 것과 동일한 방법으로 제조되되, 예를 들면, 도 2에 도시된 것과 같이 다른 크기의 제1 및 제2 수소감지입자(50a, 50b)가 각각 코팅된 제1 및 제2 탄소나노와이어(42a, 42b)를 제조하여 하나의 칩에 집적시킨 형태일 수 있다.
- [0121] 도 9a는 도 2와 같은 형태로 제조된 수소가스센서에 대한 전자 현미경 이미지이고, 도 9b는 도 2에서 고감도용 센서모듈의 측면에 대한 전자 현미경 이미지를 예시적으로 나타낸 것이며, 도 9c는 도 2에서 고감도용 센서모듈의 측면에 대한 전자 현미경 이미지를 예시적으로 나타낸 것이다.
- [0122] 또한, 도 9d는 도 2에서 고감도용 센서모듈의 제1 수소감지입자(50a)가 증착된 제1 탄소나노와이어(42a)의 전자 현미경 이미지를 예시적으로 나타낸 것이고, 도 9e는 도 2에서 고감도용 센서모듈의 제2 수소감지입자(50b)가 증착된 제2 탄소나노와이어(42b)의 전자 현미경 이미지를 예시적으로 나타낸 것이다.
- [0123] 도 9d를 참고하면, 제1 탄소나노와이어(42a, NW 1)는, 예를 들면, 5초 동안 작업전극에 - 1.2 V의 전압을 가한 후, 연속해서 - 0.8 V의 전압을 5초 동안 가하여 수나노미터 크기의 팔라듐 나노 입자가 증착된 제1 탄소나노와이어(42a, NW 1)일 수 있다.
- [0124] 도 9e를 참고하면, 제2 탄소나노와이어(42b, NW 2)는, 예를 들면, 5초 동안 작업 전극에 - 1.2 V의 전압을 가한 후, 연속해서 - 0.8 V의 전압을 25초 동안 가하여 수십나노미터 크기의 팔라듐 나노 입자가 증착된 제2 탄소나노와이어(42b, NW 2)일 수 있다.
- [0125] 도 9d 및 도 9e에서 형성된 팔라듐 나노 입자들의 크기 및 간격은 작업 전극의 전압, 증착 시간에 따라 달라질 수 있다. 또한, 팔라듐 나노 입자의 크기는 탄소나노와이어의 저항, 팔라듐 용액의 농도, 전기도금의 인가전압 및 시간에 따라 결정될 수 있다.
- [0126] 도 10a는 제1 탄소나노와이어(NW1) 또는 제2 탄소나노와이어(NW2)에 전류가 흐르는 상태를 모시적으로 나타낸 것이고, 도 10b는 수소감지입자가 증착되지 않은 탄소나노와이어(CNW), 제1 및 제2 탄소나노와이어(NW1, NW2) 각각에 대하여 인가 전압에 따른 측정 전류의 변화를 나타낸 것이다.
- [0127] 도 10a 및 도 10b를 참고하면, 수소감지입자, 예를 들어, 팔라듐 나노 입자를 증착하게 되면 제1 또는 제2 탄소나노와이어의 전체 저항이 줄어들음을 알 수 있다. 또한 전기 전도도가 낮은 탄소 나노와이어에 비해 전기 전도도가 높은 팔라듐 나노 입자로 전류가 우회하여 흐르기 때문에 외부 수소 농도 변화에 따른 팔라듐 나노입자가 코팅된 탄소 나노와이어의 전체 저항이 민감하게 변하게 되어 고감도 수소 센싱이 가능하게 된다.
- [0128] 도 11은 제2 탄소나노와이어를 포함하는 수소감지센서에 대하여 1000ppm 농도의 수소 환경에서 변화된 저항이 초기 값으로 회복되는 시간을 외부 열원 장치를 이용하는 경우 및 줄 열을 발생시킨 경우를 비교하여 나타낸 그래프이다. 도 11에서 회색 음영 부분은 1000 ppm 농도의 수소 환경을 의미한다.
- [0129] 구체적으로, 5개의 제2 탄소나노와이어 샘플을 준비하여 가스 챔버 내부에 위치시키고, 상기 가스 챔버에 농도 1000ppm의 수소 가스를 주입한 후, 일정 시간 뒤에 가스 주입을 중단하고, 제2 탄소나노와이어 각 샘플에 대한 저항변화를 측정한다.
- [0130] 도 11를 참고하면, 외부 및 내부 열원 인가가 없는 경우(샘플 1), 수소 가스 주입 후에 높아진 저항 값이 초기 저항 값으로 회복하는 데 상당한 시간이 소요됨을 확인할 수 있다. 이에 반해 외부 열원을 사용하여 35℃의 열을 5초 동안 가한 경우(샘플 2), 외부 열원을 사용하여 45℃의 열을 5초 동안 가한 경우(샘플 3), 외부 열원을 사용하여 55℃의 열을 5초 동안 가한 경우(샘플 4)에는 초기 값으로 회복되는데 소요되는 시간이 단축됨을 확인할 수 있다.
- [0131] 특히, 본 발명의 일 실시예에 따라 줄 열 가한 경우, 즉, 30  $\mu$ W의 줄 열을 발생시킨 경우(실시예 1)에는 초기 저항 값으로 회복되는데 소요되는 시간이 샘플 4와 유사한 것을 확인할 수 있다.
- [0132] 즉, 본 발명에 따르면, 외부 열원을 사용하지 않고도 저전력을 인가하여 줄 열을 발생시킴으로써 수소가스센서의 수소 감지 성능 회복에 소요되는 시간을 획기적으로 단축시킬 수 있다.
- [0133] 도 12a 및 도 12b는 다양한 농도의 수소 가스 주입 및 제거 환경에서 제1 및 제2 탄소나노와이어(NW1, NW2)를 각각 포함하는 수소가스센서에 대하여 줄 열을 발생시켜 저항 값 변화를 측정한다.

- [0134] 즉, 도 12a 및 도 12b는, 수소 농도에 따라 수소가스센서의 저항이 증가하면 줄 열을 가하여 초기 저항으로 회복시킨 후 다음 수소 농도를 감지하는 형태로 실험하여 측정하는 것이다.
- [0135] 예를 들면, 도 12a의 경우, 제1 탄소나노와이어(NW1)를 포함하는 수소가스센서를 이용하여 저항 값 변화를 측정하는 것이다. 즉, 제1 탄소나노와이어(NW1)를 포함하는 수소가스센서의 초기 저항은 6.48MΩ이나, 수소 농도가 50,000ppm인 경우 수소가스센서의 저항이 18.53MΩ까지 증가되었고, 이때 5초 동안 줄 열을 가하여 다시 초기 저항인 6.48MΩ으로 회복시켰다. 또한, 제1 탄소나노와이어(NW1)의 최소변화 저항은 6.78MΩ이었다. 이러한 방법으로, 50,000ppm 내지 10 ppm의 수소 농도 분위기에서 저항 값 변화를 측정하였다.
- [0136] 도 12b의 경우, 제2 탄소나노와이어(NW2)를 포함하는 수소가스센서를 이용하여 저항 값 변화를 측정하는 것이다. 즉, 제2 탄소나노와이어(NW2)를 포함하는 수소가스센서의 초기 저항은 1.54MΩ이나, 수소 농도가 50,000ppm인 경우 수소가스센서의 저항이 2.97MΩ까지 증가되었고, 이때 5초 동안 줄 열을 가하여 다시 초기 저항인 1.54MΩ으로 회복시켰다. 또한, 제2 탄소나노와이어(NW2)의 최소변화 저항은 1.58MΩ이었다. 이러한 방법으로, 50,000ppm 내지 10 ppm의 수소 농도 분위기에서 저항 값 변화를 측정하였다.
- [0137] 도 12a 및 도 12b를 참고하면, 줄 열을 가하는 경우 초기 저항 값으로 즉각적으로 회복하는 것을 확인할 수 있다.
- [0138] 도 13은 제1 및 제2 탄소나노와이어(NW1, NW2)를 모두 포함하는 수소감지센서에 대하여 수소 가스 농도가 다양하게 변화할 때 수소 농도 감지율을 측정하는 방법으로 저항 변화율을 확인하였다.
- [0139] 도 13을 참고하면, 저농도에서 고농도로 변하는 경우나 고농도에서 저농도로 농도가 변화할 때에도, 같은 농도에서 동일한 저항변화가 발생하였다. 즉, 본 발명의 실시예들과 같이 수소가스센서에 줄 열을 가하면 수소가스센서가 신뢰성 있는 고재현성을 가지며 실시간으로 수소 농도 측정이 가능하게 됨을 알 수 있다.
- [0141] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

**부호의 설명**

- [0143] 1: 상대전극
- 2: 기준전극
- 3: 작업전극
- 10: 실리콘웨이퍼
- 11: 절연층
- 20: 포토레지스트층
- 21: 포토레지스트 전극부
- 22: 포토레지스트 마이크로와이어
- 31: 제1포토마스크
- 32: 제2포토마스크
- 41: 탄소전극부
- 42: 탄소나노와이어
- 50: 수소감지입자
- 41a: 제1 전극부
- 41b: 제2 전극부
- 50a: 제1 수소감지입자

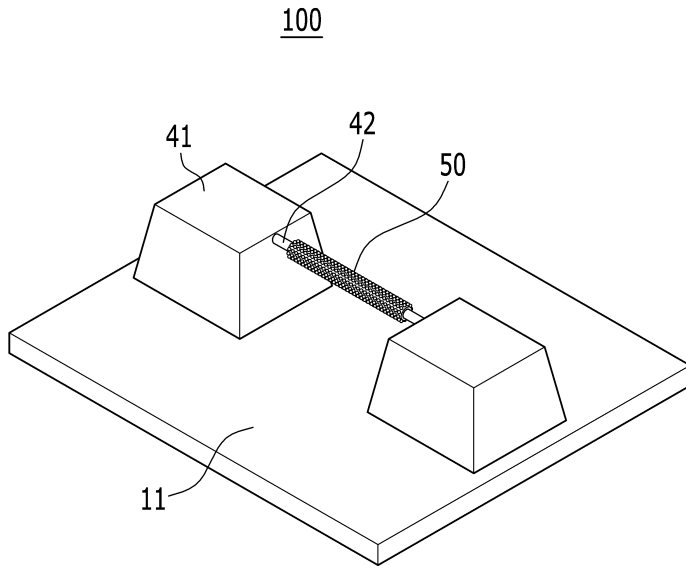
50b: 제2 수소감지입자

42a, NW1: 제1 탄소나노와이어

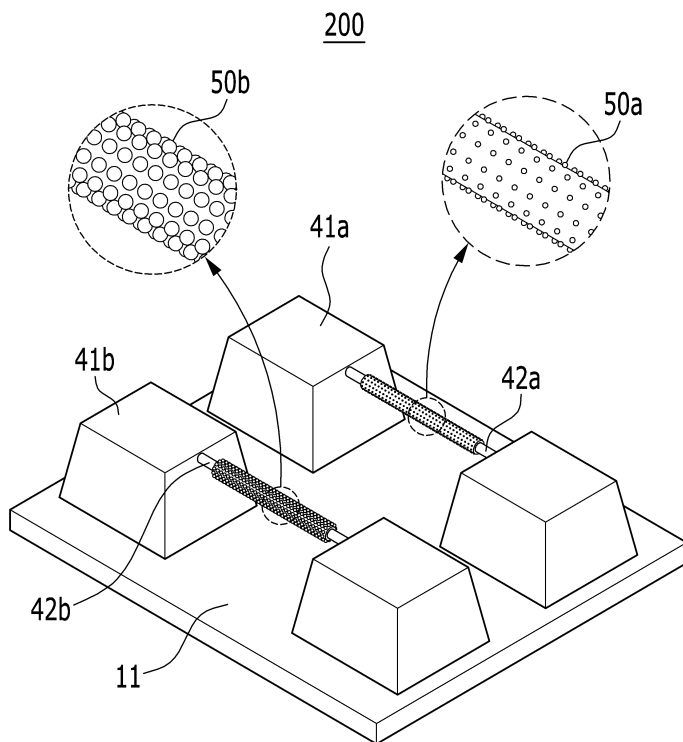
42b, NW2: 제2 탄소나노와이어

도면

도면1

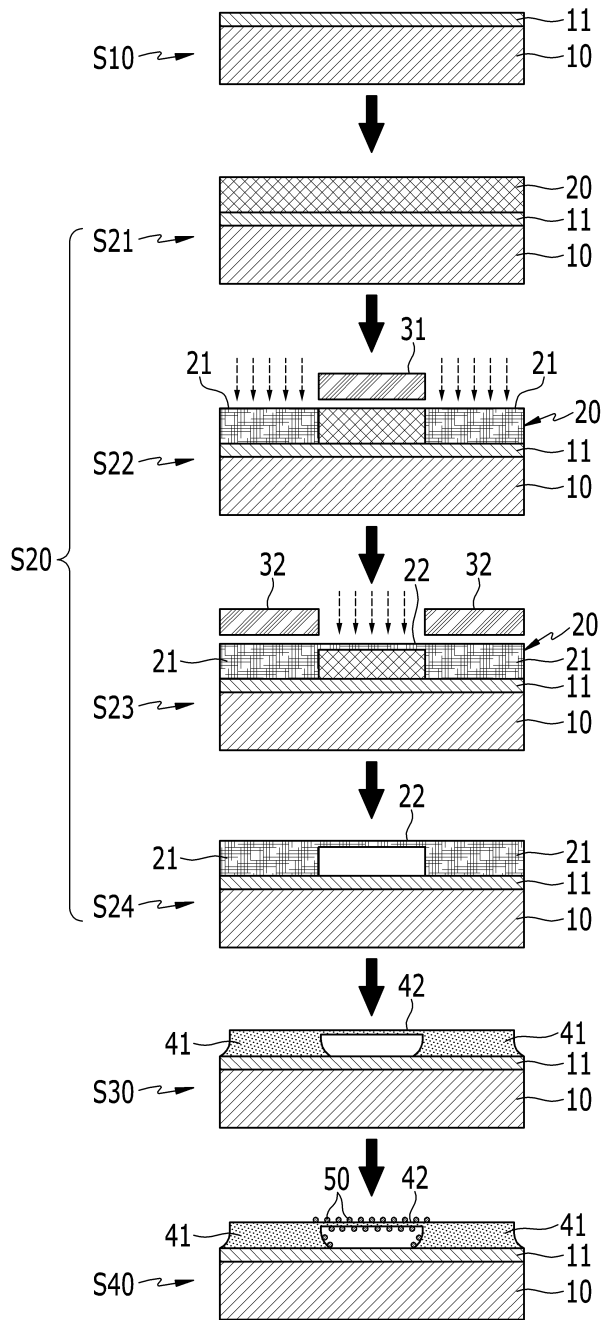


도면2

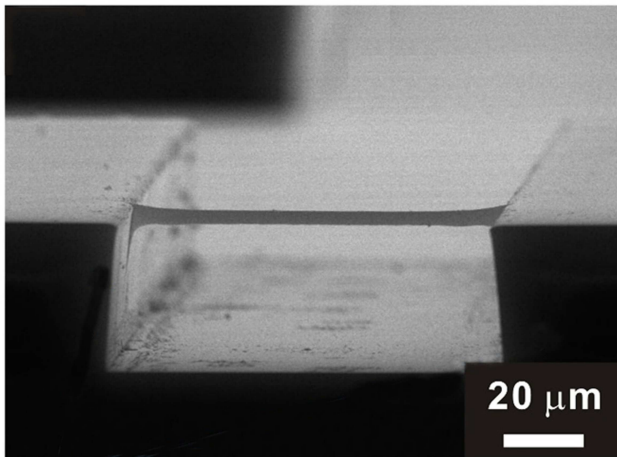




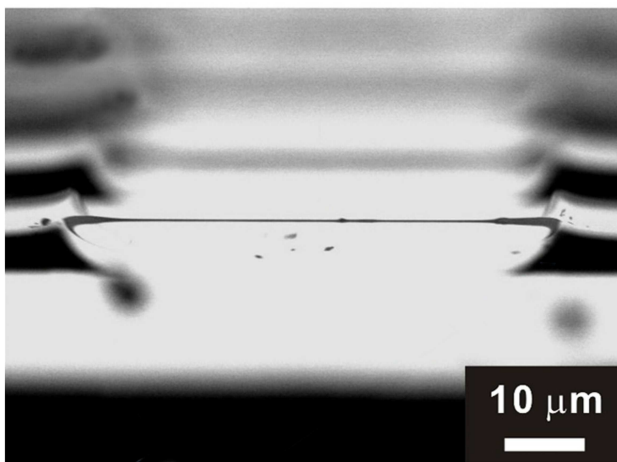
도면3



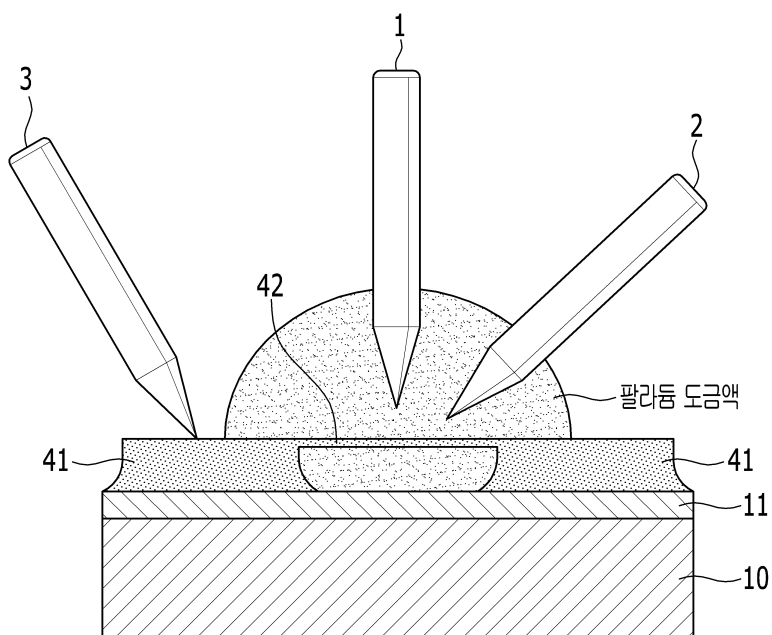
도면4a



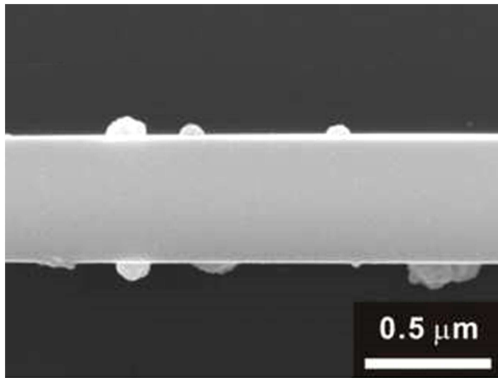
도면4b



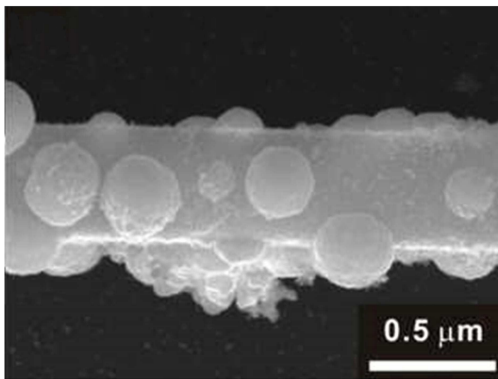
도면5



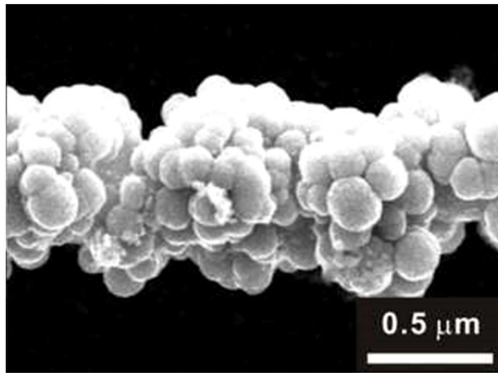
도면6a



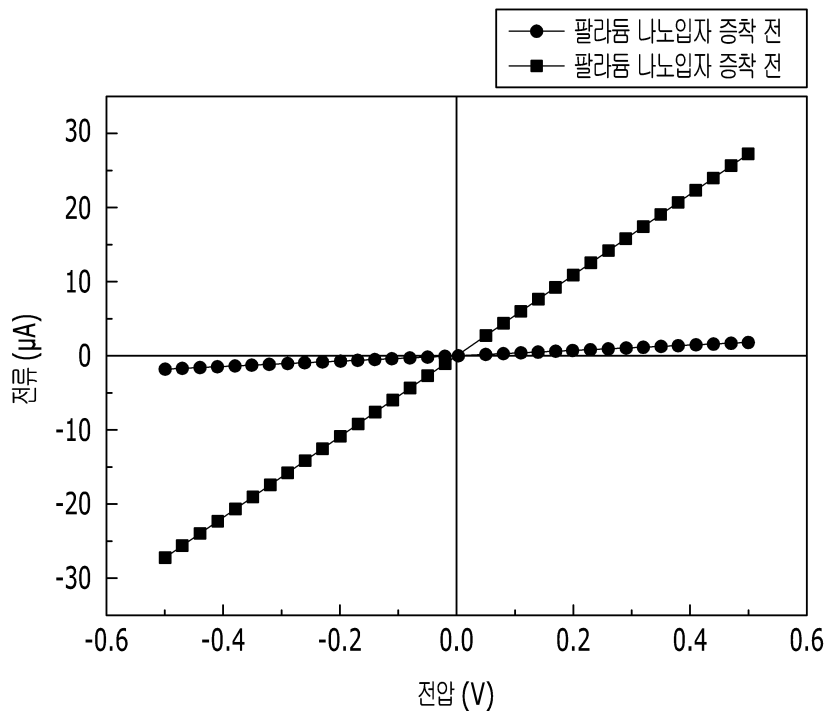
도면6b



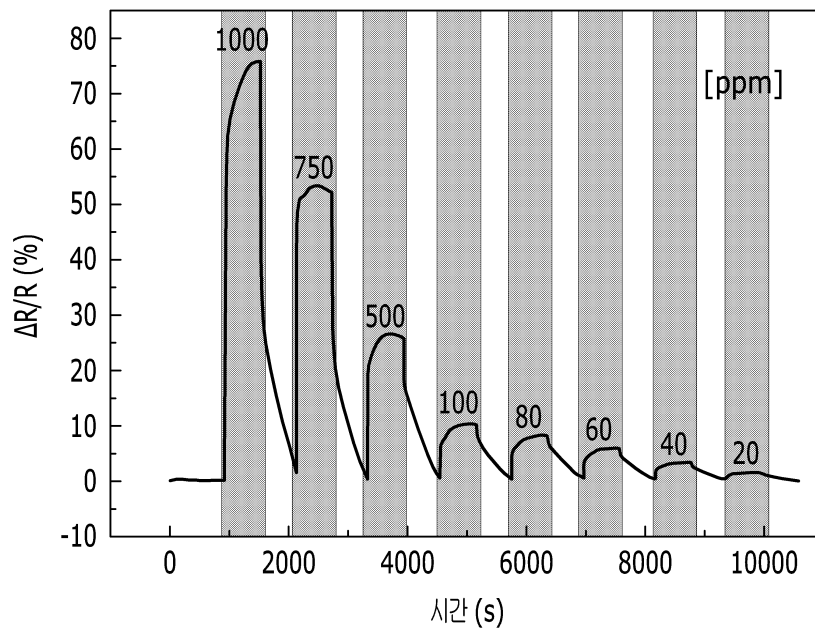
도면6c



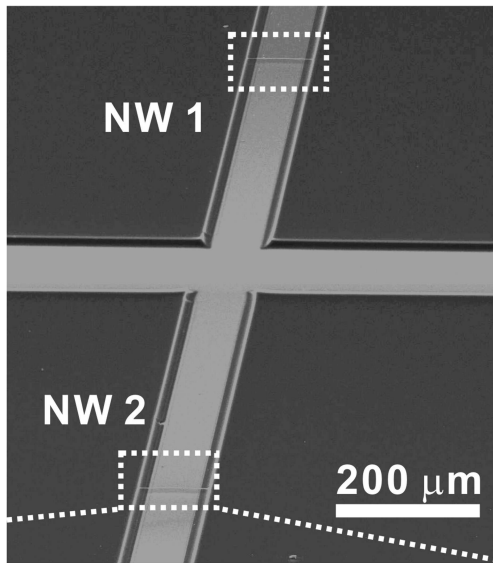
도면7



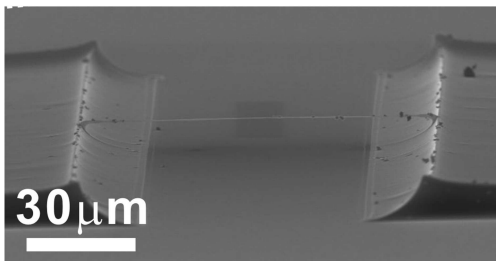
도면8



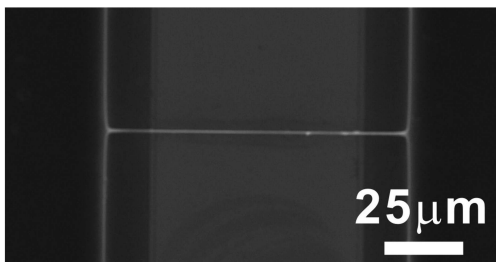
도면9a



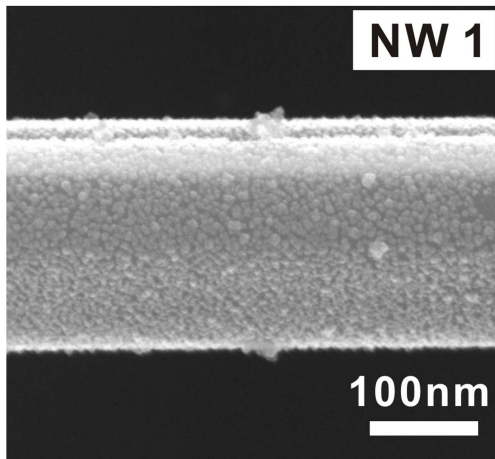
도면9b



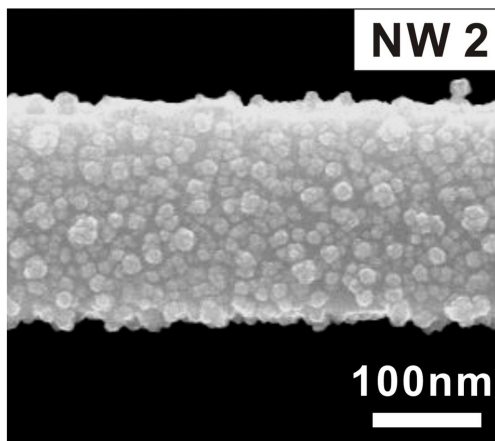
도면9c



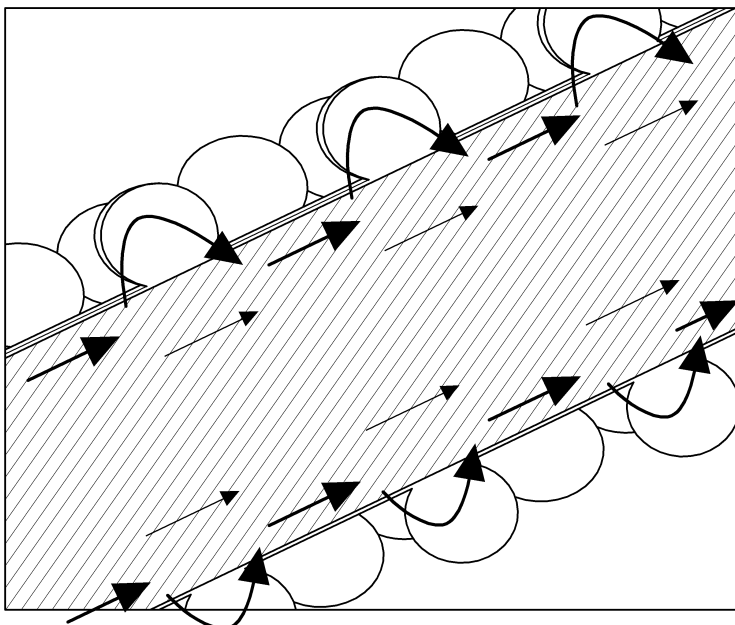
도면9d



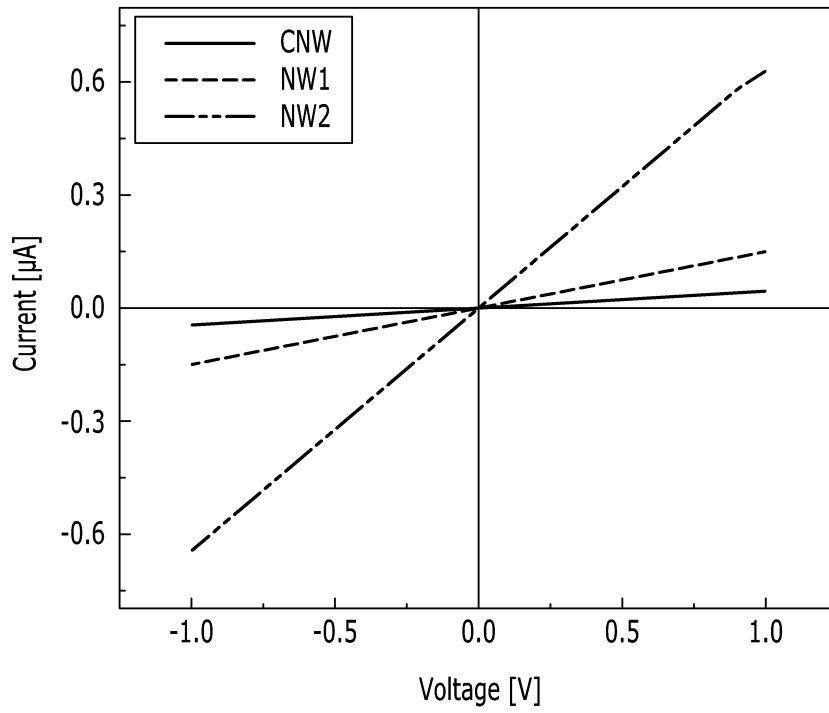
도면9e



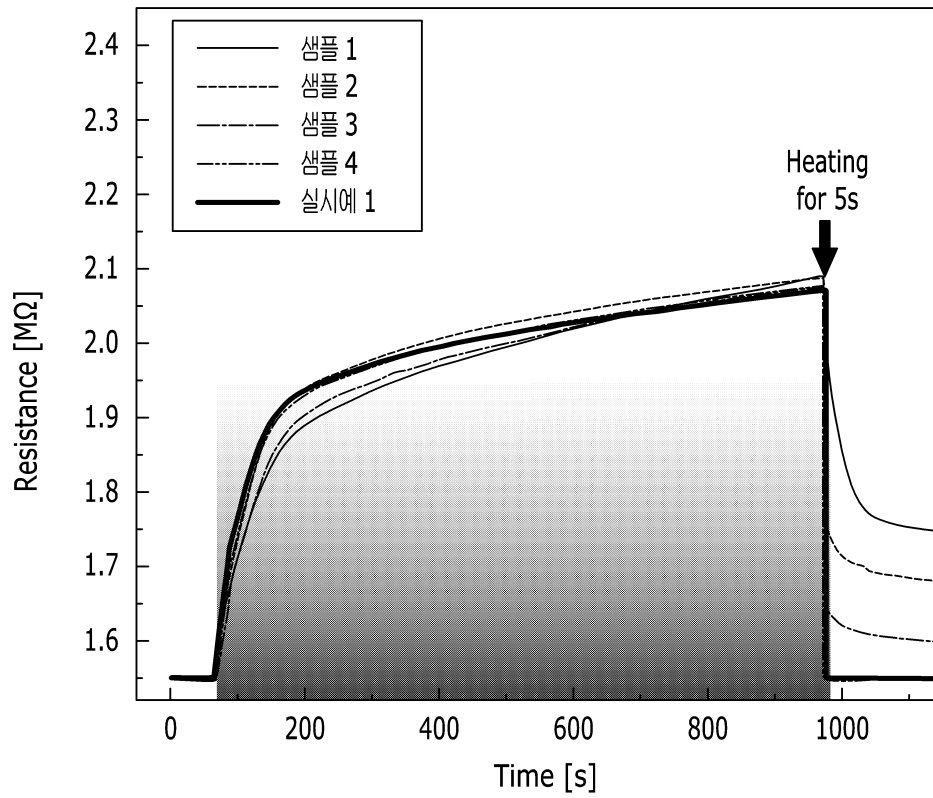
도면10a



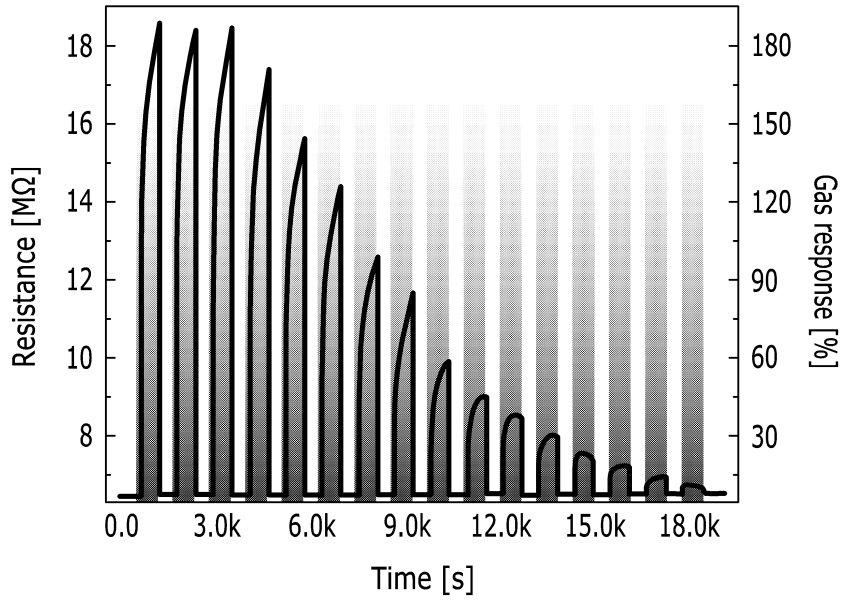
도면10b



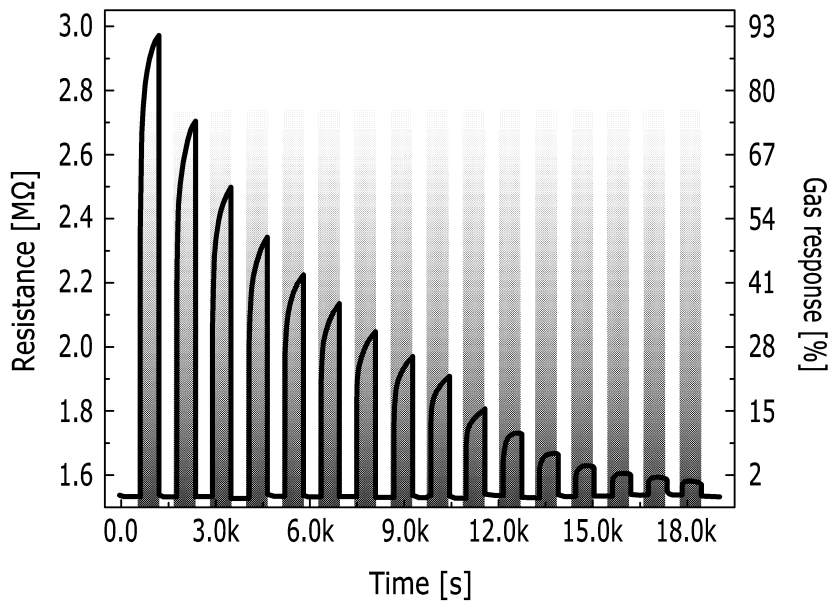
도면11



도면12a



도면12b





도면13

